Beiträge zur Kenntniss

des

Formaldehydes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Eschweiler

aus Euskirchen.

Darmstadt.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei.

1889.

Beiträge zur Kenntniss

des

Formaldehydes.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Eschweiler

aus Euskirchen.

Darmstadt.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei.

1889.

Referent: Prof. Dr. **Jacobsen.**

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Regierungsrath Professor Dr. K. Kraut

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Seit *A. W. Hofmann*[1]) im Jahre 1867 zeigte, daß Methylaldehyd gebildet wird, wenn man einen mit Holzgeistdampf beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale leitet und daß man mit Hülfe dieser Reaction verdünnte Lösungen von Methylaldehyd darstellen kann, sind viele Chemiker mit dem Studium dieser Verbindung nach verschiedenen Richtungen hin beschäftigt gewesen. In der That mußte das Interesse an diesem Körper ein großes sein, da er die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff ist, das Anfangsglied einer Reihe höchst reactionsfähiger Körper, der Aldehyde der Fettreihe, darstellt und seine nahen Beziehungen zur Kohlensäure es nach *A. von Baeyer*[2]) und *Læw*[3]) sehr wahrscheinlich machen, daß er das erste Reductionsproduct derselben in der Pflanze sei und somit die Grundlage bilde für den Aufbau der Kohlehydrate.

Beim Studium dieses Körpers sind auch nach verschiedenen Richtungen hin Erfolge erzielt worden. Eine der wichtigsten Fragen ist jedoch bis heute ungelöst geblieben, nämlich die, ob in der That die Flüssigkeit, welche man durch Oxydation des Methylalkohols mit der glühenden Platin- oder Kupferspirale erhält, der sogenannte Rohformaldehyd, Methylaldehyd als solchen oder Methylenglycol enthält; in welchen Beziehungen dazu das feste Oxymethylen

[1]) Annal. der Chemie und Pharmac. 145, 357.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 3, 66.
[3]) Ebendaselbst 14, 2589.

steht, und was endlich die Umwandlung in diese feste Modification bedinge.

Wir wissen, daß Formaldehyd durch Erhitzen von Oxymethylen im gasförmigen Zustande erhalten wird und daß dieses Gas sich beim Erkalten wieder zu Oxymethylen verdichtet. Liegt nun im Rohformaldehyd einfach eine wässerige Lösung dieses Gases vor, etwa der Lösung des Salzsäuregases in Wasser vergleichbar? Oder vermag Formaldehyd, abweichend von den Aldehyden mit mehr als einem Kohlenstoffatom, mehrere Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom zu binden, und ist dieses Methylenglycol in Formaldehydlösungen enthalten? Wirkt nicht Formaldehyd wenigstens bei größerer Concentration auf den im Rohproduct gleichzeitig vorhandenen Holzgeist ein und bildet einen Mono- oder Dimethylester (Methylal)?

Ist es möglich, aus dem Rohformaldehyd den Formaldehyd selbst zu isoliren oder werden statt dieser Verbindung immer polymere Modificationen erhalten?

Diese Gesichtspunkte sind es, welche die nachstehende Arbeit veranlaßten und für dieselbe leitend waren.

Darstellung des Formaldehydes.

Von den Reactionen, bei welchen Formaldehyd gebildet wird, können zur Darstellung desselben nur noch diejenigen in Frage kommen, durch welche ein concentrirtes Product erhalten wird. Die erste Darstellungsmethode von *A. W. Hofmann*[1]), welche nur ganz verdünnte Lösungen lieferte, ist durch *Hofmann* selbst[2]) und verschiedene andere Chemiker[3]) unter völliger Beibehaltung des Princips soweit verbessert worden, daß sie Producte bis zu einem Gehalt von 40 Procent liefert. Die Möglichkeit, Producte von solch hohem Gehalte darzustellen, verdanken wir dem Ersatz der Platinspirale durch eine solche aus Kupfer durch *Lœw*[4]).

Das Material zu nachstehender Arbeit wurde nach der von *Tollens* und *Lœw* modificirten Methode durch Ueberleiten eines erwärmten Gemisches von Luft und Methylalkoholdampf über glühendes Kupfer (zusammengerolltes Kupferdrahtnetz) dargestellt. Der angewandte Apparat hatte im Wesentlichen die von *Tollens* angegebene Construction; statt des Kühlers war jedoch eine Vorlage, bestehend in einer zweifach tubulirten Flasche, eingeschaltet. Als erste Vorlage diente ein Gefäß, welches zum zeitweiligen Ablassen der Condensationsproducte mit Hahn versehen war.

Wie wohl von Jedem, der Formaldehyd nach dieser Methode darstellt, wurden Producte von sehr wechselnder Stärke erhalten. Der Grund ist bereits durch *Tollens* in dem zu heftigen Glühen der Kupferspirale erkannt, wodurch

---

[1]) Annal. der Chemie und Pharmac. 145, 357.

[2]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 11, 1685.

[3]) *Kablukow,* Berichte d. d. chem. Gesellschaft 15, 1448.
Tollens, Berichte d. d. chem. Gesellschaft 15, 1629 und 16, 917.
» Landw. Versuchs-Stationen 29, 355.

[4]) Journal für pract. Chemie 33, 321.

eine völlige Verbrennung wenigstens eines Theiles des Methylalkohols eintritt, wovon man sich durch Prüfung der aus dem Apparate austretenden Gase auf Kohlensäure leicht überzeugen kann. Die beste Ausbeute, d. h. die an Formaldehyd reichsten Producte wurden erhalten, wenn mit der Pumpe soviel durchgesogen wurde, daß die Kupferspirale nur in dunkelste, am Tage nicht sichtbare Rothgluth gerieth und dabei die Temperatur des den Methylalkohol umgebenden Wassers auf annähernd 40° gehalten wurde. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse gelingt es, direct in der ersten Vorlage Producte zu verdichten, welche bis zu 40% Formaldehyd enthalten. Die Menge der in allen Vorlagen sich sammelnden Flüssigkeit betrug $^3/_4$ bis $^4/_5$ des angewandten Methylalkohols; es wurde in einem Falle sogar die fast gleiche Menge erhalten mit einem Gehalt von 17 bis 18 Gewichtsprocenten Formaldehyd.

Rohformaldehyd.

Gelegentlich werden als Nebenbestandtheile des Rohformaldehydes Ameisensäure, Methylalkohol und Wasser erwähnt. Eine systematische Untersuchung über dessen Bestandtheile ist in der Litteratur nicht enthalten. Ich erwartete, daß durch Einwirkung der Bestandtheile des Rohformaldehydes auf einander noch andere Verbindungen entstanden seien. Zu dieser Annahme schien besonders die Bildung des Acetals nach *Geuther*[1]) beim Erhitzen von Acetaldehyd mit Aethylalkohol zu berechtigen, und ist auch von *Pratesi*[2]) Methylendiäthyläther durch Destillation von Trioxymethylen mit Aethylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten worden. Bei dieser Betrachtung hatte ich in erster Linie an Ameisensäure-Methyläther Sdp. 33°, Methylal Sdp. 42°, Aceton Sdp. 56,3° und Aethylidendimethyläther Sdp. 64,4° gedacht.

[1]) Annalen der Chemie und Pharmac. 126, 62.
[2]) Jahresbericht f. Chemie 1883, 832.

Ameisensäuregehalt des Rohformaldehydes.

Der Rohformaldehyd reagirt stets, wenn auch manchmal nur schwach sauer von einem Gehalt an Ameisensäure, welche nach der Darstellungsmethode bei der leichten Oxydirbarkeit des Formaldehydes ja zu erwarten ist.

Zur Befreiung des Präparates von der Ameisensäure und auch zu ihrer quantitativen Bestimmung wurden $2^1/_2$ Kilogramm Rohformaldehyd mit gefälltem kohlensaurem Kalk bis zum Verschwinden der sauren Reaction geschüttelt, der überschüssige, kohlensaure Kalk abfiltrirt, und das Filtrat bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt. Aus dem noch flüssigen Destillationsrückstande wurde durch Zusatz von Weingeist der ameisensaure Kalk ausgefällt. Die Menge desselben betrug nach dem Trocknen bei 100° 1,4685 Gramm, entsprechend 0,965 Gramm Ameisensäure oder 0,038 Proc. Zum Beweise, daß nur ameisensaurer Kalk vorliege, wurde eine Kalkbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab 43,06 Proc. CaO. Für ameisensauren Kalk berechnet sich 43,07 Proc. CaO.

Bei einer anderen Gelegenheit wurde die Menge der vorhandenen Ameisensäure nach *Legler*[1]) durch Titration mit Kalilauge in der Kälte ermittelt. 10 ccm Rohformaldehyd vom spec. Gew. 1,052 verbrauchten zur Neutralisation 0,4 ccm Kalilauge, von welcher 1 ccm 0,018091 Ameisensäure entsprach. In diesem Falle war der Gehalt an Ameisensäure also 0,068 Proc.

Weitere Bestimmungen in anderen Präparaten lieferten Zahlen, welche zwischen den angeführten liegen.

Die Menge der Ameisensäure erwies sich demnach so gering, daß sie in manchen Fällen vernachlässigt werden kann.

Das entsäuerte Präparat zeigt in Berührung mit der Luft Neigung zur Säurebildung und kann auch bei der Destillation desselben schon ein saures Product erhalten werden.

---

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 16, 1333.

Fractionirte Destillation des Rohformaldehydes.

Schon beim Abdestilliren vom ameisensauren Kalk zeigte sich, daß die im Rohformaldehyd möglichen, niedrig siedenden Producte darin nur in höchst geringer Menge enthalten sein können. Die Flüssigkeit begann bei 80° zu sieden, und stieg dann die Temperatur rasch, so daß ich auf die Vermuthung kam, auch Methylalkohol sei nur in ganz geringer Menge oder nicht in freiem Zustande vorhanden.

Um über diese Verhältnisse Aufschluß zu erhalten, wurde das Destillat, welches ungefähr $2^1/_2$ Liter betrug, rectificirt, in getrennten Antheilen aufgefangen und das spec. Gewicht derselben bestimmt.

Nachstehende Tabelle giebt Aufschluß über das Verhältniß der einzelnen Fractionen zu einander. Von 80 bis 90° gingen 1000 ccm über vom spec. Gewicht 0,904.

Die höher siedenden Antheile lieferten:

50 ccm	Destillat	bei	90—91°	innerhalb	30	Minuten,	das spec. Gew. der vereinigten Destillate = 0,9789.
50 »	»	»	91°	»	40	»		
25 »	»	»	91°	»	20	»		
			unterbrochen					
50 »	»	»	92—93°	»	20	»		
50 »	»	»	93—94°	»	25	»		
50 »	»	»	93—94°	»	25	»		
50 »	»	»	94°	»	30	»		

Der Rest wird so fractionirt, daß je 50 ccm getrennt gehalten werden. Es gehen über:

1)	50 ccm	bei	94	—96°	innerhalb	40	Min.	spec.	Gew.	1,006
2)	»	»	96	—97°	»	30	»	»	»	1,017
3)	»	»	96	—97°	»	27	»	»	»	1,022
4)	»	»	96	—97°	»	30	»	»	»	1,027
5)	»	»	96	—97°	»	30	»	»	»	1,034
6)	»	»	96	—97°	»	25	»	»	»	1,037

7)	50 ccm	bei	97	—97,5°	innerhalb	28	Min.	spec.	Gew.	1,041
8)	»	»	»	97,5°	»	20	»	»	»	1,043
9)	»	»	»	97,5°	»	20	»	»	»	1,047
10)	»	»	»	97,5°	»	30	»	»	»	1,050
11)	»	»	»	97,5—98°	»	27	»	»	»	1,0535
12)	»	»	»	98°	»	31	»	»	»	1,0555
13)	»	»	»	98°	»	31	»	»	»	1,059
14)	»	»	»	98 —98,5°	»	35	»	»	»	1,0615
15)	»	»	»	98 —98,5°	»	30	»	»	»	1,062
16)	»	»	»	98 —98,5°	»	35	»	»	»	1,063
17)	»	»	»	98,5—99°	»	30	»	»	»	1,0635
18)	»	»	»	98,5—99°	»	28	»	»	»	1,064
19)	»	»	»	98,5—99°	»	22	»	»	»	1,067
20)	»	»	»	98,5—99°	»	20	»	»	»	1,0675
21)	»	»	»	98,5—99°	»	25	»	»	»	1,0725
22)	»	»	»	98,5—99°	»	45	»	»	»	1,074
23)	»	»	»	98,5—99°	»	50	»	»	»	1,0828.

Ein kleiner Rest hinterblieb als breiige Masse.

Hieraus ergiebt sich, daß im Rohformaldehyd ein Bestandtheil vorhanden ist, welcher den Siedepunkt erniedrigt. außerdem ein das spec. Gewicht erhöhender und ein dasselbe erniedrigender Körper. Ich hoffte, durch Bestimmung des Formaldehyd-Gehaltes nach *Legler*[1]) weitere Aufschlüsse zu erhalten.

Bestimmung des Formaldehydes mit Ammoniak.

Bevor ich zur Anwendung der von *Legler* angegebenen Methode schritt, prüfte ich durch eine Versuchsreihe, welche Genauigkeit dadurch erreichbar ist und welchen Einfluß Temperatur und Dauer der Einwirkung ausüben. Diese Prüfung hielt ich trotz der eingehenden Arbeit und guten Belegzahlen von *Legler* für nothwendig, da anderen Orts Angaben ge-

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 16, 1333.

macht sind, welche damit nicht in Einklang zu stehen scheinen. So hält *Tollens*[1]) bei einer späteren Arbeit es noch für erforderlich, zur Darstellung des Hexamethylenamins die Mischung von Formaldehyd und Ammoniak vor dem Verdampfen einige Tage stehen zu lassen. Wenn hier das längere Stehen erforderlich, so mußte bei einer quantitativen Bestimmung ein noch größerer Werth auf eine Dauer der Reaction gelegt werden, welche die völlige Beendigung derselben sicherte.

Mehr noch als dieses bedurfte ein anderer Punkt der Aufklärung. Das Hexamethylenamin, dessen Bildung die Grundlage dieser Bestimmung ist, wird von *Butlerow*[2]) als einsäurige Base beschrieben, die auf Reagenspapier einwirkt. Die *Legler*'sche Bestimmungsmethode bringt aber beim Zurücktitriren des überschüssigen Ammoniaks für die Basicität des Hexamethylenamins keine Säure in Anrechnung.

In demselben Rohformaldehyd wurden bei Anwendung eines Ammoniakwassers von 11,324 Gramm NH^3 im Liter, bei verschiedener Dauer der Einwirkung in gewöhnlicher Temperatur folgende Mengen Formaldehyd gefunden:

Dauer der Einwirkung	Der verbrauchten Ammoniakmenge entsprechende ccm Schwefelsäure	Daraus berechnete Menge Formaldehyd	Formaldehydgehalt in 100 ccm	Formaldehydgehalt in 100 Gramm
1) 2 Stunden	6,2337	0,149699	14,919	14,82
2) » »	6,544	0,1572077	15,72	15,56
3) 6 »	6,544	0,1572077	15,72	15,56
4) 14 »	6,6609	0,15992	15,99	15,84
5) » »	6,641	0,1594528	15,945	15,78
6) » »	6,614	0,1588	15,88	15,73
7) 1 Tag	7,3405	0,1774639	17,74	17,57
8) » »	7,321	0,176992	17,69	17,52
9) 5 Tage	7,204	0,174163	17,41	17,24
10) » »	7,300	0,1764848	17,64	17,47

In demselben Rohformaldehyd wurden bei Anwendung höherer Temperatur gefunden:

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 17, 653.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie 115, 322.

Dauer der Einwirkung	Der verbrauchten Ammoniakmenge entsprechende ccm Schwefelsäure	Daraus berechnete Menge Formaldehyd	Formaldehydgehalt in 100 ccm	Formaldehydgehalt in 100 Gramm
11) 1 Stunde bei 40°	6,75	0,163188	16,31	16,15
12) » » » »	6,90	0,1668144	16,68	16,51
13) » » » »	6,78	0,163912	16,39	16,22
14) » » » 100°	6,902	0,1668627	16,68	16,52
15) » » » »	7,112	0,172039	17,20	17,03

Zu jedem Versuche ist ein ccm Rohformaldehyd (spec. Gew. 1,01) mit 10 ccm Ammoniakwasser versetzt und nach der angegebenen Zeit das unverbrauchte Ammoniak mit Schwefelsäure zurücktitrirt.

1 ccm der Schwefelsäure = 0,02143 Gramm SO^3 = 0,024176 Formaldehyd.

0,6 Gramm Hexamethylenamin, nach *Tollens*[1]) dargestellt, wurden in Wasser gelöst und mit Lackmustinctur gefärbt. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure rief der erste Tropfen deutlichen Umschlag zur sauren Reaction hervor.

Auch gegen Phenolphtaleïn reagirt Hexamethylenamin nicht alkalisch. Anders verhält es sich jedoch gegen einige als Indicatoren gebräuchliche Farbstoffe: Methylorange, Tropäolin und Congoroth.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Hexamethylenamin mit Methylorange, so kann man dasselbe mit Säuren direct titriren, da seine Reaction als einsäurige Base rasch verläuft und scharf angezeigt wird.

Die durch titrimetrische Bestimmung des Formaldehydes mit Ammoniak gewonnenen Zahlen wurden durch directe Wägung des in Hexamethylenamin übergeführten Formaldehydes geprüft. Ein Cubikcentimeter desselben Formaldehydes, mit Ammoniakwasser übersättigt und im Trockenschranke bei 40° verdunstet, ergab .

[1]) Berichte der deutschen Gesellschaft 17, 653.

I	II	III	im Mittel	
0,1294	0,1384	0,1314	0,133	Gramm Hexamethylenamin

entsprechend 17,10 Vol. Proc.,
16,83 Gew. Proc.

Die Uebereinstimmung ist eine genügende und spricht für die Richtigkeit der titrimetrisch gewonnenen Zahlen.

Es ist demnach erforderlich, Formaldehyd mit Ammoniak zur Titration bei gewöhnlicher Temperatur 1 bis 2 Tage stehen zu lassen und Lackmus oder einen anderen Indicator anzuwenden, auf welchen Hexamethylenamin nicht einwirkt. Höhere Temperatur beschleunigt die Reaction; einstündiges Erwärmen auf 35°, wie *Legler* angiebt, genügt jedoch nicht.

Bestimmung des Gehalts an oxydirbarer Substanz im Rohformaldehyd mit Chromsäure.

Sind im Rohformaldehyd außer dem Methylaldehyd noch andere organische Substanzen enthalten oder liegt derselbe darin zum Theil in gebundenem Zustande vor, so muß sich dies aus dem Reductionswerth gegen Chromsäure ergeben.

Auch für diese Methode wurden erst die Bedingungen festgestellt, unter denen sie richtige Zahlen liefert. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Formaldehydlösung mit einer Auflösung von chromsaurem Kali (29,53 g $K^2Cr^2O^7$ = $^1/_{10}$ Molecül und 30 g Schwefelsäure im Liter) oxydirt, die unverbrauchte Chromsäure durch überschüssigen Eisenvitriol reducirt und dann der Ueberschuß an Eisenvitriol mit einer Lösung von übermangansaurem Kali zurücktitrirt wurde. Bei dieser Concentration der Chromsäurelösung ist nach dem Ergebniß nachstehender Versuchsreihe mehrstündiges Erhitzen auf eine Temperatur von 130° erforderlich. Der Verbrauch an Chromsäure ist zum Vergleich ganz auf Formaldehyd berechnet. Die gefundenen Zahlen sind bedeutend höher als die mit Ammoniak gewonnenen und zeigen, daß außer Formaldehyd noch ein anderer, oxydirbarer Körper im Rohformaldehyd vorhanden ist.

Zeit und Temperatur der Einwirkung	Angewandter Formaldehyd	Verbrauchte ccm Chromsäure	Daraus berechneter Formaldehyd	Formaldehyd in 100 ccm	Formaldehyd in 100 Gramm
1) 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur	0,1 ccm	6,47 Mittel von 4 Versuchen	0,029115	29,115	28,82
2) 2½ Stunden im Wasserbade	0,3 ccm	28,17 Mittel aus 3 Versuchen	0,12676	42,25	41,84
3) 2½ Stunden im Luftbade bei 120—130°	0,3 ccm	30,74 Mittel aus 3 Versuchen	0,13833	46,11	45,65

Bei 1 u. 2 reducirte eine abdestillirte Probe noch ammoniakalische Silberlösung, bei 3 jedoch nicht mehr.

Um das Bild von der Zusammensetzung dieses Rohformaldehydes zu vervollständigen, wurde eine Elementaranalyse desselben ausgeführt.

0,2394 Substanz geben: 0,132 CO^2 = 0,036 C und 0,2223 H^2O = 0,0247 H, 15,59 Proc. C, 10,69 Proc. H.

	C	H	O
Gefunden	15,59	10,69	73,72
ab für 17 Proc. Formaldehyd	6,80	1,13	9,07
bleiben	8,79	9,56	64,65
Atomquotienten daraus	0,7325	9,56	4,04
ab für Wasser		8,08	4,04
	0,7325	1,48	0,00.

Verhältniß 1 : 2.

Also ist im Rohprodukt außer Formaldehyd und Wasser eine Verbindung enthalten, die nach Abzug der Elemente des Wassers Kohle und Wasserstoff im Atomverhältniß von 1 zu 2 enthält. Von derartigen Verbindungen kommen zunächst in Frage Methylalkohol und Aethylalkohol. Die Abwesenheit des Aethylalkohols wurde durch die Jodoformreaction nachgewiesen. Da diese Reaction negativ ausfiel, war gleichzeitig auch die Abwesenheit des Acetons bewiesen.

Formaldehydgehalt der verschiedenen Fractionen.

Nachdem die Bedingungen für die Bestimmungen mit Ammoniak und Chromsäure festgestellt waren und sich ergeben hatte, daß mit Hülfe dieser Bestimmungsmethoden zu erfahren sei, wie in den einzelnen Fractionen die gegen beide Reagentien sich verschieden verhaltenden Körper vertheilt sind, wurden einige Fractionen dieser Untersuchung unterworfen.

Es ergaben an Formaldehyd die bei

		Vol. %	Gew. %			Vol. %	Gew. %
80–90° siedend.	Anth. mit NH^3	5,98	6,18;	m.	CrO^3	83,61	92,48
90–94° »	» » »	14,31	14,58	»	»	59,68	60,83
94–96° siedend.	Anth. mit NH^3	16,23	16,13;	m.	CrO^3	49,82	49,53
97–97,5° »	» » »	19,86	19,08	»	»	32,49	31,21
98–99° »	» » »	22,21	20,89	»	»	24,10	22,67
98,5–99° »	» » »	29,47	27,21	»	»	—[1])	— .

Der Verbrauch an Chromsäure ist ganz auf Formaldehyd berechnet.

Zahlen zur Bestimmung mit Ammoniak.

Angewandter Formaldehyd			Dem Verbrauch an NH_3 entsprechende ccm Schwefelsäure	Daraus berechneter Formaldehyd	Formaldehydgehalt in	
Menge	vom spec. Gew.	Siedep.			100 ccm	100 g
1) 1 ccm	0,904	80–90°	2.8	0,059808	5,98	6,18
2) »	0,981	90–94°	6,7	0,143112	14,31	14,58
3) »	1,006	94–96°	7,6	0,1623	16,23	16,13
4) »	1,041	97–97,5°	9,3	0,198648	19,864	19,08
5) »	1,063	98–99°	10,4	0,222144	22,21	20,89
6) »	1,0828	98,5–99°	13,8	0,294768	29,47	27,21

1 ccm der Schwefelsäure = 0,01899 SO^3 = 0,02136 Formaldehyd.

[1]) Die Probe verunglückte.

Zahlen zur Bestimmung mit Chromsäure.

Angewandter Formaldehyd			Ccm Chroms., $^1/_5$ Mol. $K^2Cr^2O^7$ im l	Daraus berechneter Formaldehyd	Formaldehyd in	
Menge	vom spec. Gew.	Siedep.			100 ccm	100 g
1) 0,1 ccm	0,904	80–90°	9,29	0,08361	83,61	92,48
2) » »	0,981	90–94°	6,6315	0,059683	59,683	60,83
3) » »	1,006	94–96°	5,5365	0,0498285	49,828	49,53
4) » »	1,041	97–97,5°	3,6105	0,0324945	32,494	31,21
5) » »	1,063	98–99°	2,678	0,024102	24,102	22,673
6) » »	1,0828	98,5–99°				

Die Resultate zeigen, daß die höchstsiedenden Antheile bei höherem Gehalt an Formaldehyd am wenigsten oxydirbare Substanz enthalten. Wie spätere Versuche darthun, beruht dies lediglich darauf, daß Rohformaldehyd beträchtliche Mengen Methylalkohol enthält.

Ehe ich zu der Ueberzeugung kam, daß neben Ameisensäure nur noch Methylalkohol die Verunreinigung der Formaldehydlösung bilde, stellte ich verschiedene Versuche an, welche dahin zielten, die Verunreinigungen des Rohformaldehyds in concentrirterem Zustande zu gewinnen.

Behandlung von Rohformaldehyd mit Kalilauge.

100 ccm Rohformaldehyd, 17 Gramm Formaldehyd enthaltend, wurden mit einer Auflösung von 30 Gramm Kalihydrat in 30 ccm Wasser versetzt und bis zur völligen Zerstörung des Formaldehydes am Rückflußkühler gekocht. Durch fractionirte Destillation und Entwässern mit Barythydrat ließen sich daraus 17 Gramm Methylalkohol vom richtigen spec. Gewicht und Siedepunkt abdestilliren. Aus den Destillationsrückständen wurden nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure 2,101 Gramm Ameisensäure gewonnen. (Als ameisensaurer Baryt nach dem Trocknen bei 100° = 5,185 Gramm.)

In Anbetracht der bei diesen Operationen unvermeidlichen Verluste ist die Menge des Methylalkohols beträchtlich höher als die, welche durch Kochen mit Kalihydrat aus dem Formaldehyd entstehen kann.[1]) Ob der Rest als freier Methylalkohol vorhanden gewesen oder aus einer esterartigen Verbindung abgespalten war, blieb zunächst unentschieden.

Ein neutrales Entwässerungsmittel sollte hierüber Aufschluß geben. Als solches wurde entwässerter Kupfervitriol angewandt.

Wäre Methylal vorhanden gewesen, so hätte dasselbe sich bei obiger Behandlung mit Kalilauge als besondere Schicht ausscheiden müssen.

Entwässern des Rohformaldehydes.

1) 50 ccm einer unter 90° siedenden Fraction wurden mit 15 Gramm entwässertem Kupfervitriol versetzt. Es löste sich davon kaum etwas auf. Aus dem Filtrat ließ sich eine reichliche Menge Methylalkohol abdestilliren, der durch nochmalige Behandlung mit entwässertem Kupfervitriol auf das richtige spec. Gewicht und den richtigen Siedepunkt gebracht werden konnte. Dadurch ist bestätigt, daß der Methylalkohol im Rohformaldehyd als solcher vorhanden ist.

2) Eine bei 98,5 bis 99° siedende Fraction wurde in gleicher Weise mit entwässertem Kupfervitriol behandelt. Derselbe löste sich darin so reichlich auf wie in Wasser und konnte durch Erwärmen völlig in Lösung gebracht werden. Durch Destillation wurde ein Product erhalten, welches 26,27 Vol.% Formaldehyd enthielt, und stieg der Gehalt durch nochmalige Behandlung mit 5 Gramm entwässertem Kupfervitriol auf 28,08 Vol.% Das Ausgangsmaterial hatte einen Gehalt von 23 Vol.%. Es läßt sich demnach der Gehalt

[1]) *Tollens,* Berichte der d. chem. Gesellschaft 16, 917.

einer Formaldehydlösung durch Entwässern wesentlich erhöhen.

Der zum Entwässern gebrauchte Kupfervitriol riecht, auch nachdem er trocken geworden ist, stark nach Formaldehyd, so daß ich eine Verbindung mit letzterem vermuthete. Beim Erhitzen liefert derselbe ein Sublimat von Oxymethylen. Er enthielt aber nur 0,3% Kohle, einem Gehalt von 0,752 Procent Formaldehyd entsprechend. Eine Verbindung des Kupfervitriols mit dem Formaldehyd scheint demnach nicht vorzuliegen.

Darstellung einer reinen Formaldehydlösung.

Nach dem Ergebniß dieser Versuche unterwarf ich die verschiedenen Fractionen des Rohformaldehydes einer nochmaligen Destillation, um sie möglichst von Methylalkohol zu befreien. Auf den Destillirkolben wurde ein mehrmals ausgebuchtetes, 30 ccm langes Rohr aufgesetzt, welches als Dephlegmator diente. Bei der niedrigst siedenden Fraction anfangend wurde zunächst aus dieser der Methylalkohol abdestillirt, und die nächst höhere zugefügt, wenn deren spec. Gewicht erreicht war. Auf diese Weise wurde eine Formaldehydlösung erhalten, welche zwischen 97,5 und 99° überdestillirte und ein spec. Gewicht von 1,063 zeigte.

Durch Bestimmung mit Ammoniak wurden darin gefunden

22,13 Vol.% 20,818 Gew.% Formaldehyd.

Der Reductionswerth gegen Chromsäure entsprach

22,32 Vol.% 20,99 Gew.% Formaldehyd.

Die Elementaranalyse ergab 8,399% Kohlenstoff entsprechend einem Formaldehydgehalt von 20,99 Gew.%.

Nach diesem Ergebniß muß das Präparat als eine reine, wässerige Formaldehydlösung betrachtet werden.

Angewandter Formaldehyd	Dem Verbrauch an Ammoniak sprechende ccm Schwefelsäure	Daraus berechneter Formaldehyd	Formaldehydgehalt in 100 ccm	Formaldehydgehalt in 100 Gramm
1) 1 ccm	10,35	0,221076	22,107	20,79
2) »	10,40	0,222144	22,21	20,89
3) »	10,30	0,220008	22,00	20,69
4) »	10,40	0,222144	22,21	20,89
			im Mittel	
			22,13	20,818

1 ccm der Schwefelsäure = 0,01899 Gramm SO^3 = 0,02136 Gramm Formaldehyd.

Angewandter Formaldehyd	Zur Oxydation verbrauchte ccm $^1/_{10}$ $K^2Cr^2O^7$-lösung	Daraus berechneter Formaldehyd	Formaldehydgehalt in 100 ccm	Formaldehydgehalt in 100 Gramm
1) 0,1 ccm	25,452	0,114534	22,906	21,55
2) » »	25,618	0,115281	23,056	21,68
3) » »	24,079	0,108355	21,671	20,38
4) » »	24,079	0,108355	21,671	20,38
			im Mittel	
			22,32	20,99

Concentration der Lösungen und Ausführung des Versuchs wie früher.

Zahlen zur Elementaranalyse:

0,2484 Gramm Substanz gaben: 0,0765 CO^2 = 0,0208636 C = 8,399% C, 0,2244 H^2O = 0,02493 H = 10,037% H.

Aus allen abdestillirten, niedrig siedenden Antheilen konnte durch sorgfältiges Fractioniren nur Methylalkohol isolirt werden.

Es ist demnach erwiesen, daß Rohformaldehyd neben Methylaldehyd nur Methylalkohol, Ameisensäure und Wasser enthält.

Versuche zur Concentration von Formaldehydlösungen.

Da beim Fractioniren von Formaldehydlösungen der Gehalt an Formaldehyd mit dem Siedepunkte steigt, stellte ich

eine Reihe von Versuchen an, bis zu welcher Concentration man auf diesem Wege gelangen könne, und ob es möglich sei, so reinen Formaldehyd zu erhalten.

Destillirt man verdünnte Lösungen, so sind die Fortschritte, welche man bezüglich der Concentration macht, sehr geringe. Anders verhält es sich bei concentrirten Lösungen. Der Siedepunkt bewegt sich innerhalb enger Grenzen, und der Formaldehydgehalt steigt mit fortgesetztem Fractioniren wesentlich. Der vorhin erwähnte 22-procentige Formaldehyd erwies sich zum Studium dieser Verhältnisse noch zu verdünnt.

Ausgehend von einem Rohformaldehyd von 37,76 Gew.%, wurde, nachdem die Ameisensäure mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und der Methylalkohol durch langsame Destillation möglichst entfernt war, der Rest einer fractionirten Destillation unterworfen. Als etwa $^2/_3$ der Gesammtmenge übergegangen waren, blieb der Rückstand über Nacht stehen und war bis zum andern Morgen zu einer halbfesten Masse erstarrt, die sich beim Erwärmen leicht wieder verflüssigte. Bei weiterer Destillation gingen zunächst Antheile über, welche sich trübten, und dann Producte, welche in der Vorlage rasch erstarrten. Dabei zeigte das Thermometer 97 bis 99°. In den sich schon in der Vorlage trübenden Destillaten vermehrten sich beim Stehen die Ausscheidungen und auch in der vorhergehenden Fraction traten allmählich Ausscheidungen ein.

Diese Versuche wurden, um sicher zu sein, daß nicht etwa Zufälligkeiten die beschriebenen Erscheinungen veranlaßt hatten, mit einem Rohformaldehyd von 41 Proc. wiederholt. Die Erscheinungen waren dieselben und wurde auch nur wenig abweichende Concentration der Destillate gefunden.

Wenn die hochconcentrirten Producte übergehen, muß sorgfältig gekühlt werden, da sonst sehr reichlich Formaldehydgas entweicht, was sich außer durch den Geruch besonders dadurch anzeigt, daß sich an dem oberen Theile der Vorlage ein reichliches Sublimat von Oxymethylen bildet. Bei fortgesetzter Destillation kommt man auch im Destillationsgefäß zum Oxymethylen und somit zu einer Sublimation. Es wollte

auch bei starkem Erhitzen mit freier Flamme oder im Oelbade nicht gelingen, das entstandene Oxymethylen zu destilliren, wie es bei manchen anderen sublimirenden Körpern möglich ist. Der Inhalt des Destillirkolbens in diesem Stadium läßt sich zu einem trockenen Pulver zerreiben. Die beim Erhitzen auftretenden Gase sind brennbar.

Obige Erscheinungen deutete ich zunächst dahin, daß das Auftreten der festen Abscheidungen auf einem Uebergange von Methylenglycol in Formaldehyd, beziehungsweise Oxymethylen beruhe und dann eintrete, wenn die Concentration des absoluten Methylenglycols erreicht sei. Es zeigte sich indeß, daß die Ausscheidungen von Oxymethylen schon bei geringerer Concentration eintreten. Methylenglycol, CH^4O^2 oder $CH^2(OH)^2$, würde einem Gehalt von 62,5 Proc. Formaldehyd entsprechen. Dieser Gehalt wurde weder in den erstarrenden Producten noch in den davon abfiltrirten Flüssigkeiten erreicht. Eine Fraction, welche sich beim Stehen reichlich mit festen Abscheidungen durchsetzte, zeigte von diesen abfiltrirt einen Gehalt von 51,37 Gramm Formaldehyd in 100 ccm und durchsetzte sich bei weiterem Stehen wieder mit festen Abscheidungen. Der flüssig gebliebene Antheil hielt 48,40 Volumproc. und 43,88 Gewichtsproc. Formaldehyd. In einem völlig erstarrten Destillate wurde fast die gleiche Menge, nämlich 43,98 Gew.% gefunden.

Da durch Destillation eine Formaldehydlösung von 62,5% nicht zu erhalten war, versuchte ich es mit Entwässerungsmitteln und wandte außer dem bereits mit Erfolg gebrauchten Kupfervitriol noch essigsaures Natron an, welches sich jedoch weniger bewährte.

Der Versuch wurde so ausgeführt, daß 100 ccm Formaldehydlösung von 40,55 Gew.% mit 80 g entwässertem Kupfervitriol unter Abkühlung versetzt und nach 12stündigem Stehen mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe abgesogen wurden. Aus der zu einem Brei erstarrten Masse wurde nur wenig Flüssigkeit erhalten. Dieselbe durchsetzte sich sofort mit festen Ausscheidungen. Ein von diesen gewonnenes

Filtrat hielt 52,39 Gew.% Formaldehyd und erstarrte innerhalb eines Tages vollständig.

Ich halte Dissociationen, d. h. ein Zerfallen von Methylenglycol in Wasser und Formaldehyd, für das Hinderniß, welches sich der Darstellung noch concentrirterer Formaldehydlösungen entgegensetzt. Bei der Untersuchung über die Modificationen des Formaldehydes sind diese Verhältnisse näher erörtert.

Modificationen des Formaldehydes.

Nachdem festgestellt war, welches die Bestandtheile des Rohformaldehydes sind, mußte es besonders interessiren zu untersuchen, in welcher Modification Formaldehyd darin enthalten ist. Die eigenthümlichen Erscheinungen bei der Destillation ließen hoffen, daß darin eine Erklärung gefunden würde. Dieselben erinnern sehr an die Verhältnisse, welche *Kekulé* und *Zincke* bei ihrer Arbeit über «das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modificationen des Acetaldehydes»[1]) beschreiben und zur Erklärung der verschiedenen Modificationen des Acetaldehydes benutzen.

Zum Vergleich nach dieser Richtung hin mit Formaldehyd unternommene Versuche zeigten, daß hier die Verhältnisse doch anders liegen, indem die Abscheidungen liefernden Destillate und ebenso Gemische mit wenig Salzsäure oder Schwefelsäure keine merkbaren Temperaturerhöhungen wahrnehmen ließen.

Den Beziehungen zwischen Formaldehyd und Oxymethylen ist schon von verschiedenen Chemikern Aufmerksamkeit geschenkt worden, und sind auch Formeln dafür aufgestellt, welche die Moleculargröße berücksichtigen. *Butlerow*[2]) entschied sich zuerst für Dioxymethylen (Methylglycoläther)

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 162, 125.

[2]) Ebendaselbst 111, 152.

$CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH^2$, *Hofmann*[1]) für eine verdreifachte Formel $C^3H^6O^3$, weil der analoge Sulfaldehyd dem entsprechende Platindoppelsalze bildet. *Pratesi*[2]) schreibt dem gewöhnlichen Oxymethylen ein noch höheres Moleculargewicht zu und nimmt an, daß die Formel $C^3H^6O^3$ einer bei 60 bis 61° schmelzenden, in biegsamen Nadeln sublimirenden Substanz zukomme, welche er α-Trioxymethylen nennt. Zuletzt hat *Tollens*[3]) die Gefrierpunktserniedrigungen nach *Raoult* zu einem Versuche benutzt, diese Verhältnisse zu erklären. Auf Grund dieser Versuche fügt er den bis dahin angenommenen Modificationen des Formaldehydes noch eine neue, Di- oder Paraformaldehyd, zu, welche in concentrirten Lösungen des Formaldehydes enthalten sei und sich daraus als weiche, in Wasser leicht lösliche, gequollene weiße Masse abscheide. Als endgültig entschieden können jedoch diese Fragen noch nicht betrachtet werden, da die von *Tollens* angegebenen Zahlen noch besser auf Methylenglycol stimmen. Ueber die Glycolnatur des Formaldehydes in wässeriger Lösung existiren in der Litteratur bereits Andeutungen[4]) und hoffte ich, noch neue Beweise dafür erbringen zu können.

Durch eine längere Versuchsreihe stellte ich die Moleculargröße des Formaldehydes in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration nach *Raoult*'s Methode fest. Als Ausgangsmaterial diente eine Formaldehydlösung, welche 20,818 Gew.% Formaldehyd enthielt und frei war von Ameisensäure sowohl als Methylalkohol. Dieselbe hatte bereits mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur gestanden. Durch Verdünnen mit Wasser wurden daraus die übrigen Concentrationen hergestellt. Die Bestimmungen selbst wurden ausgeführt, nachdem die Lösungen einen Tag gestanden hatten. Das Ergebniß zeigt, daß in verdünnten Auflösungen

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 2, 152.
[2]) Ebendaselbst 17, Ref. 566.
[3]) » 21, 1566 u. 3503.
[4]) » 3, 66 v. *Baeyer*.

nur eigentlicher Formaldehyd von der Moleculargröße CH^2O = 30 enthalten, in concentrirteren Auflösungen aber ein Körper von höherem Molecular-gewicht vorhanden ist, und zwar ergiebt sich eine mit der Concentration steigende Reihe, worüber nachstehende Tabelle Auskunft giebt.

Eine Wiederholung der Versuche mit denselben Lösungen, nachdem sie acht Tage gestanden hatten, lieferte niedrigere Zahlen, woraus hervorgeht, daß fortschreitende Umwandlung in einfachen Formaldehyd stattfindet, daß aber schon eine größere Concentration die völlige Umwandlung hindert.

Ausführung der Versuche und Rechnung nach *Auwers*[1]).

	Formaldehyd	Wasser	Gefrierpunktserniedrigungen: directe Ablesungen	Mittel	Erniedrigung für 1,0 Gramm Substanz und 100 Gramm Wasser = A	$\frac{19}{A}$ = Molecular-größe
1)	0,51188	99,488	0,3 0,3 0,3 0,3 0,3	0,3	0,5837	32,6
2)	1,02044	98,9795	0,6 0,6 0,59 0,61	0,6	0,59387	31,9
3)	2,0266	97,97336	1,2 1,1 1,26 1,2 1,2 1,2 1,24 1,20	1,2	0,5801	32,75
4)	4,00699	95,99301	2,5 2,48 2,48 2,40 2,40 2,38	2,44	0,5842	32,52
5)	6,00188	93,998	3,5 3,5 3,5 3,45 3,5 3,45 3,45 3,45 3,40	3,464	0,542	35,0
6)	8,00273	91,99727	4,70 4,70 4,65 4,65 4,60 4,60 4,70 4,70 4,65 4,60 4,60	4,65	0,534	35,5
7)	11,9837	88,01622	7,06 7,06 7,04 6,88 6,86 7,00 7,00 6,98 6,88 6,94 6,86 6,94 6,92	6,955	0,5116	37,13
8)	13,9542	86,0458	8,10 8,12 8,08	8,10	0,4994	38,25
9)	16,00	84,00	9,1 9,08 9,18 9,18 9,16 9,08 9,06	9,12	0,4788	39,7
10)	18,00	82,00	10,70 10,08 10,75 10,7 10,8 10,75	10,75	0,4897	38,79
11)	20,818	79,182	12,45 12,6 12,5 12,4 12,4 12,5 12,4 12,4 12,4	12,45	0,4879	38,95

Diese Versuche sind nach eintägigem Stehen der Lösungen ausgeführt.

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 21, 536.

Nach achttägigem Stehen lieferten die Lösungen 4, 5 und 7 folgende Zahlen:

Formaldehyd	Wasser	Gefrierpunktserniedrigungen: directe Ablesungen	Mittel	Erniedrigung für 1,0 Gramm Substanz und 100 Gramm Wasser = A	$\frac{19}{A}$ = Molecular-größe
4)		2,58 2,60 2,56 2,56 2,6 2,58 2,57 2,59	2,582	0,6185	30,7
5)		3,5 3,52 3,58 3,58 3,54 3,54 3,54 3,52 3,52 3,50	3,536	0,5535	34,3
7)		7,40 7,44 7,40 7,40 7,44 7,41 7,44	7,42	0,5449	34,86

Da in keinem Falle die Moleculargröße des Diformaldehydes $(CH^2O)^2 = 60$ erreicht wurde, selbst nicht in einer 20,818procentigen Lösung, wiederholte ich den Versuch von *Tollens*[1]) mit einem Formaldehyd, welcher von sich bildenden, weichen Abscheidungen (Paraformaldehyd) abfiltrirt und nach der Verdünnung mit abgekühltem Wasser sofort auf seine Moleculargröße geprüft wurde. Es wurden Zahlen gefunden, welche besser auf Methylenglycol $(CH^2[OH]^2 = 48)$ stimmen als auf Diformaldehyd.

Formaldehyd	Wasser	Ausführung des Versuchs	Gefrierpunktserniedrigung: directe Ablesungen	Mittel	Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser = A	$\frac{19}{A}$ = Molecular-größe
2,7734	97,2266	sofort nach dem Verdünnen.	1,12 1,10 1,12 1,10 1,10	1,108	0,3884	48,91
		nach 1tägigem Stehen.	1,95 1,98 1,96 1,90 1,92	1,935	0,6783	28,02
		nach 3tägigem Stehen.	1,94 1,94 1,93	1,9366	0,6789	27,98
		nach 1stündigem Erwärmen auf 40°.	1,90 1,92 1,90 1,90 1,90 1,90	1,904	0,6674	28,45

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 21, 3503.

Da die angeführten höheren Zahlen auch einem Gemenge von Formaldehyd und Oxymethylen zukommen, bemühte ich mich, die weichen, gallertartigen Massen, welche sich aus concentrirten Formaldehydlösungen abscheiden, näher zu charakterisiren. *Tollens* spricht dieselben besonders auf Grund ihrer leichten Löslichkeit in Wasser als eine besondere Modification an. Hiergegen sei jedoch bemerkt, daß eine verschiedene Löslichkeit nicht nothwendig auch ein verschiedenes Moleculargewicht bedingt und daß manche Körper in amorphem, besonders noch feuchtem Zustande eine andere Löslichkeit zeigen als in krystallisirter Form. Außerdem ist das Oxymethylen nicht so schwerlöslich in Wasser als man bisher angenommen. Dasselbe löst sich genügend, um obige Verhältnisse zu erklären, wie folgende Versuche beweisen.

5 Gramm Oxymethylen in einer geschlossenen Flasche mit 100 ccm Wasser übergossen, unter zeitweiligem Umschütteln 2 bis 3 Tage stehen gelassen, lösten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig auf. Um den Einwand, mein Präparat sei ein Gemenge von Paraformaldehyd und Oxymethylen, hinfällig zu machen, mischte ich 5 Gramm Oxymethylen mit 100 ccm Wasser, filtrirte täglich ab und versetzte den ungelösten Rückstand wieder mit 100 ccm Wasser. Es lösten sich am

1. Tage 0,7310 Gramm Oxymethylen,
2. » 1,3338 » » ,
3. » 0,6711 » » ,
4. » 0,4061 » » .

Der Rest löste sich innerhalb 36 Stunden völlig auf. Bei seiner großen Löslichkeit kann Paraformaldehyd für den zweiten Tag nicht mehr in Frage kommen.

Daß Oxymethylen bei längerer Berührung mit Wasser nicht schwer, sondern reichlich löslich ist, ergiebt sich aus folgendem Versuch.

20 Gramm Oxymethylen wurden mit 100 ccm Wasser angerieben und in den angegebenen Zwischenräumen 5 ccm zur Bestimmung entnommen.

Die Lösung enthielt nach dem

1. Tage	9,725	Vol. %	Oxymethylen resp.
2. »	11,28	»	Formaldehyd;
4. »	13,29	»	mit Ammoniak
8. »	15,02	»	bestimmt

Das angewandte Oxymethylen war sublimirt und noch besonders neben Schwefelsäure getrocknet.

Paraformaldehyd ist kein einheitlicher Körper. Das Mikroskop läßt in den breiartigen Massen neben der amorphen Hauptmenge büschelförmig vereinigte Nadeln erkennen. Der starke Geruch nach Formaldehyd zeigt ein fortwährendes Entweichen des letzteren an. Ich versuchte, aus den breiartigen Massen eine wohl definirte Verbindung auszuscheiden. Läßt man die Masse austrocknen, so hinterbleibt Oxymethylen mit allen seinen Eigenschaften. Behandelt man vor dem Austrocknen mit kleinen Mengen kalten Wassers, so lösen sich Krystalle und amorphe Massen mit gleicher Leichtigkeit. Die wässerige Lösung zeigt die Eigenschaften der gewöhnlichen Formaldehydlösung, hinterläßt beim Verdunsten Oxymethylen und zeigt während dessen Formaldehydgeruch.

Unter diesen Verhältnissen war es möglich, daß die weichen Abscheidungen Methylenglycol seien. Wenn man auch nicht geneigt sein kann, diese bisher nicht isolirte Verbindung, in Anbetracht der Eigenschaften der übrigen Glycole sich als fest vorzustellen, so kann dies ebenso wenig von vornherein als ausgeschlossen betrachtet werden, da das erste Glied einer homologen Reihe manchmal Eigenschaften zeigt, die von denen der anderen Glieder in ganz überraschender Weise abweichen.

So gut es gehen wollte, entfernte ich, einmal durch Absaugen auf Filtrirpapier (I), ein anderes Mal im Gooch'schen Tiegel (II) das anhängende Wasser. Die erhaltenen, halbfesten Massen lieferten bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0,287 Gramm Substanz gaben: 0,2623 CO^2 = 0,071536 C,
0,2169 H^2O.

II. 0,2516 Gramm Substanz gaben:
0,2653 Gramm CO^2 = 0,0723545 C,
0,1798 H^2O.

			Berechnet für	
	I.	II.	$CH^2(OH)^2$	CH^2O
C	24,93	28,75	25	40
H^2O	75,57	71,46	75	60.

Diese Resultate lassen die Deutung zu, daß Oxymethylen mit anhängendem Wasser oder Methylenglycol vorliege, welches in Oxymethylen und Wasser zerfallend bei I diese beiden im Verhältnisse der Bildung, bei II dagegen mehr Wasser hatte abdunsten lassen, wodurch der Rückstand reicher an Oxymethylen geworden. Zwischen diesen Möglichkeiten vermögen die Versuche nicht zu entscheiden.

Das α-Trioxymethylen von *Pratesi* zu erhalten, gelang mir nicht, und war mir somit eine Prüfung des Moleculargewichts dieses, von erwähntem Autor als besondere Modification des Formaldehydes angesprochenen Körpers nicht möglich. Die Bedingungen für dessen Darstellung scheinen noch nicht genügend festgestellt zu sein. Um den fraglichen Körper zu erhalten, erhitzte ich sublimirtes Oxymethylen und nicht sublimirtes, sowohl für sich als mit Schwefelsäure unter den verschiedensten Verhältnissen im geschlossenen Rohr, jedoch ohne Erfolg.

Ich glaube hiernach, daß meine Versuche, insbesondere die auf Seite 25 u. 26 beschriebenen Moleculargewichtsbestimmungen, die Auffassung unterstützen, daß in concentrirten Formaldehydlösungen Methylenglycol enthalten ist. Diesem Methylenglycol muß man dann die Fähigkeit zuschreiben, in wässeriger Lösung bei größerer Verdünnung derselben und insbesondere beim Erwärmen der Lösung in Formaldehyd und Wasser zu zerfallen

$$CH^2(OH)^2 = H^2O + CH^2O$$

und, falls durch größere Concentration Gelegenheit zu Aus-

scheidungen gegeben ist, sich unter Austritt von Wasser zu Trioxymethylen zu verdichten,

$$3\ CH^2(OH)^2 = 3\ H^2O + C^3H^6O^3.$$

Es liegt nahe, hierbei die Bildung eines Dioxymethylens als eines Uebergangsproductes anzunehmen, aber keine der von mir beobachteten Erscheinungen macht eine solche Annahme nöthig.

Formaldehydschwefligsaure oder oxymethylsulfonsaure Salze.

In seiner zweiten Veröffentlichung über Formaldehyd[1]) erwähnt *A. W. Hofmann*, daß es ihm nicht gelungen sei, Verbindungen des Formaldehydes mit sauren schwefligsauren Alkalien zu erhalten. Sonst finde ich keine Mittheilungen über diese Verbindungen in der Litteratur.

Derartige Verbindungen von sauren schwefligsauren Alkalien mit verschiedenen Aldehyden, sowohl eigentlichen Aldehyden, als auch entsprechenden Wasserstoffverbindungen, welche den Charakter der Aldehyde zeigen, wurden zuerst von *Bertagnini*[2]) dargestellt und eingehend studirt. Er benutzte dieselben auch zur Reindarstellung einiger Aldehyde und vermuthete ich, daß sich auch die entsprechende Formaldehydverbindung zur Reindarstellung von Formaldehyd verwenden lasse und vielleicht zu manchen Reactionen direkt eine geeignete Grundlage bilde.

Formaldehydschwefligsaure Salze erhält man nach einem Verfahren, welches dem von *Bertagnini* angewandten analog ist.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 2, 152.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. 85, 179 u. 268.

Formaldehydschwefligsaures Natron.

Schon vor etwa einem Jahre hatte im chemischen Laboratorium der hiesigen Königl. technischen Hochschule stud. chem. *Grossmann* gefunden, daß dieses Salz auskrystallisirt, wenn man eine Formaldehydlösung oder Oxymethylen mit saurem schwefligsaurem Natron in concentrirter Auflösung versetzt und Weingeist zufügt, daß aber ein Zusatz von Methylalkohol dies nicht veranlaßt. Es lagen analytische Daten vor für ein in Tafeln mit einem Molecül Wasser krystallisirendes Salz und für ein zweites, in Nadeln krystallisirendes mit $^1/_2$ Molecül Wasser, außerdem die Angabe, daß das erste Salz neben Schwefelsäure durch Abgabe von $^1/_2$ Molecül Wasser in das zweite übergehe.

Trotz wiederholter Darstellung unter wechselnden Bedingungen habe ich immer nur ein Salz mit einem Molecül Krystallwasser erhalten und dieses giebt neben Schwefelsäure sein Wasser vollständig ab.

Mischt man eine Formaldehydlösung mit einer Auflösung von saurem schwefligsaurem Natron und setzt dann Weingeist bis zur Trübung zu, so krystallisirt bei genügender Concentration der Lösung ein Salz von der Zusammensetzung $NaHSO^3$, $CH^2O + H^2O$ aus.

Nach verschiedenen Versuchen fand ich folgende Darstellungsweise besonders geeignet. Zu einer Formaldehydlösung von 20 Proc. und darüber setzt man saures schwefligsaures Natron in concentrirter Auflösung (30° Baumé) unter der Vorsicht, daß die zur Reaction erforderliche Menge nicht überschritten wird. Ueberschichtet man dieses Gemisch mit Weingeist, so bilden sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten rasch und längere Zeit fortdauernd schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle, welche zu Boden sinken. Hört diese Krystallbildung nach mehrmaligem Erneuern des Weingeistes auf, so mischt man die Flüssigkeiten, setzt noch etwas Weingeist hinzu, und sammelt nach 1 bis 2 Tagen die Krystalle. Dieselben werden mit Weingeist gewaschen

und aus Wasser umkrystallisirt. Dabei verfährt man so, daß man das Salz in wenig Wasser unter Vermeidung hoher Temperatur und längeren Erwärmens löst und dann der Lösung ganz allmählich nur so viel Weingeist zumischt, daß beim Stehen langsam Krystallisation erfolgt. Auf diese Weise erhält man wohl ausgebildete sechseckige Tafeln, welche an der Luft verwittern, sich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist lösen. Schon beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, worauf beim Umkrystallisiren besonders zu achten ist. Es entweicht schweflige Säure. Setzt man zur wässerigen Lösung einen Ueberschuß von Soda und kocht, so entweicht Formaldehyd. Auf Zusatz verdünnter Säuren tritt in der Wärme rasch, in der Kälte nicht leicht Zersetzung ein.

Die Analyse ergab die Formel $NaHSO^3, CH^2O + H^2O$.

	Berechnet für $NaHSO^3, CH^2O+H^2O$.		Gefunden im lufttrocknen Salze.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Na	23	15,311	15,29	15,27			
5H	5	3,223			3,27	3,32	
C	12	7,894			7,71	7,88	
S	32	21,052					21,09
5O	80	52,520					
	152	100,000					

0,6195 Substanz verloren neben Schwefelsäure 0,0731 an Gewicht, entsprechend 11,79% Krystallwasser. Obige Formel fordert 11,84%.

I. 0,4571 lufttr. Salz gab. 0,2159 Na^2SO^4 = 0,069939 Na = 15,29%
II. 0,3790 „ „ „ 0,1787 Na^2SO^4 = 0,05788 Na = 15,27%
III. 1,115 „ „ „ 0,3238 CO^2 = 0,086023 C = 7,71%
„ „ „ „ 0,3291 H^2O = 0,036566 H = 3,279%
IV. 1,202 „ „ „ 0,3476 CO^2 = 0,0948 C = 7,88%
„ „ „ 0,3596 H^2O = 0,0399555H = 3,32%
V. 0,2903 „ „ „ 0,4460 $BaSO^4$ = 0,061253 S = 21,09%.

Formaldehydschwefligsaures Kali.

Zur Darstellung wurden 20 Gramm Pottasche in 30 ccm wässeriger schwefliger Säure gelöst, mit 20-procentigem Formaldehyd im Ueberschuß versetzt und mit gasförmiger, schwefliger Säure gesättigt. Dabei bleibt die Lösung farblos, während eine Pottaschelösung sich stark gelb färbt. Auf Zusatz von Weingeist bildeten sich zwei Schichten und bald erfolgte Krystallisation. Durch Umkrystallisiren, wie bei der Natronverbindung ausgeführt, entstanden schöne tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $KHSO^3, CH^2O$.

Analyse des Salzes.

	Berechnet für $KHSO^3, CH^2O$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
K	39	26,00	25,86	25,83		
S	32	21,33			21,55	
C	12	8,00				8,03
3H	3	2,00				2,13
4O	64	42,67				
	150	100,00.				

I. 0,2479 lufttr. Salz gab. 0,1429 K^2SO^4 = 0,06401 K = 25,86 % K
II. 0,4392 „ „ „ 0,2532 „ „ = 0,11345 „ = 25,828 % K
III. 0,2892 „ „ „ 0,4532 $BaSO^4$ = 0,062241 S = 21,55 % S
IV. 1,0839 „ „ „ 0,3194 CO^2 = 0,087109 C = 8,03 % C
„ „ „ 0,2081 H^2O = 0,02312 H = 2,138 H.

Das Salz enthält demnach kein Krystallwasser. Bei längerem Stehen unter der Glocke neben Schwefelsäure blieb sein Gewicht völlig unverändert. Im Uebrigen sind die Eigenschaften die der entsprechenden Natronverbindung.

Das formaldehydschwefligsaure Ammon erhält man in analoger Weise in kleinen, undeutlichen Krystallen, die sich zu Krusten vereinigen, jedoch stets mit etwas saurem schwefligsaurem Ammon verunreinigt sind.

Methylendipiperidin.

Da durch starke Basen Zerlegung dieser Doppelverbindungen eintritt, untersuchte ich, wie eine Basis wirkt, welche gleichzeitig im Stande ist, mit Formaldehyd eine Verbindung einzugehen. Zum Studium dieser Verhältnisse wählte ich das Piperidin und stellte zuerst fest, daß dieses im Stande ist sich mit Formaldehyd zu vereinigen.

Versetzt man eine wässerige Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natron mit Piperidin, so geht unter Erwärmung eine Verbindung des Piperidins mit Formaldehyd vor sich. Der entstandene Körper sammelt sich theilweise als ölige Schicht auf der Flüssigkeit, theilweise ist er darin gelöst und läßt sich mit Aether ausschütteln. Das Piperidin greift also aus der Doppelverbindung den Formaldehyd heraus, sich damit nach der Reaction der Aldehyde mit Ammoniakbasen so verbindend, daß aller vertretbare Wasserstoff durch Aldehydreste ersetzt wird.

$$2\,C^5H^{10}NH + CH^2O = \begin{matrix} C^5H^{10}N \\ C^5H^{10}N \end{matrix}\!\!>\!CH^2 + H^2O.$$

Die entstandene Verbindung ist ein Methylendipiperidin.

Berechnet für $C^{11}H^{22}N^2$.		Gefunden I.	Gefunden II.
C	72,53	72,49	71,69
H	12,08	12,16	12,16

I. 0,1749 Substanz gaben 0,4649 CO^2 = 0,12679 C
0,1915 H^2O = 0,021277 H
II. 0,1713 „ „ 0,4503 CO^2 = 0,122809 C
0,1875 H^2O = 0,02083 H.

Das Methylendipiperidin ist eine ölige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, piperidinähnlichem Geruche und alkalischer Reaction. Die Löslichkeit in Wasser ist eine geringe, während die anderen gebräuchlichen Lösungsmittel, Weingeist, Aether, Chloroform dasselbe reichlich lösen. Bei der Destillation erleidet dasselbe eine theilweise Zersetzung.

Die Hauptmenge geht immer zwischen 234 und 235,5° über, daneben erhält man, auch nach wiederholtem Rectificiren, eine geringe Menge niedriger siedender Producte und einen höher siedenden Rückstand. Das spec. Gewicht wurde in einem Präparate zu 0,9132 bei 24°, in einem anderen zu 0,918 bei 16,5° gefunden.

Dem Methylendipiperidin scheint die Eigenschaft, Salze zu bilden, abzugehen. Bei dem Versuche mit Chlorwasserstoff ein Salz so darzustellen, daß ich eine weingeistige Lösung des Methylendipiperidins damit neutralisirte und dann mit Aether versetzte, erhielt ich sehr schöne Krystalle, die sich jedoch als salzsaures Piperidin erwiesen.

Es gaben von dem bei 100° getrockneten Salze

0,3169 Gramm 0,3728 AgCl = 0,09225 Cl = 29,10%
0,3669 „ 0,4313 „ = 0,10669 Cl = 29,079%.

Berechnet für salzs. Piperidin	für das salzs. Methylendipiperidin	Gefunden	
$C^5H^{11}N,HCl$	$(C^5H^{10}N)^2CH^2$, 2HCl	I.	II.
Cl 29,21	27,83	29,10	29,079.

Es war demnach salzsaures Piperidin entstanden.

Erhitzt man Methylendipiperidin mit Säuren, so entweicht Formaldehyd.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse meiner Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Der durch Oxydation von Methylalkohol mit Hülfe der glühenden Kupferspirale gewonnene Rohformaldehyd enthält außer Spuren Ameisensäure nur Methylaldehyd, Methylalkohol und Wasser.

2. Diese Bestandtheile lassen sich durch gebrochene Destillation so weit trennen, daß die größte Menge des Methylalkohols als flüchtigster, wässeriger Formaldehyd als weniger flüchtiger Bestandtheil erhalten wird.

3. Versucht man den wässerigen Formaldehyd durch gebrochene Destillation über 50 Procent hinaus zu concentriren, so erfolgt eine Abscheidung von Oxymethylen, auch entweicht dann Formaldehyd als Gas.

4. Andererseits löst sich Oxymethylen bei längerer Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge, welche Lösung den Geruch und das sonstige Verhalten des wässerigen Formaldehyds zeigt. Es ist also, gleiche Temperaturen vorausgesetzt, von der Menge des vorhandenen Wassers abhängig, welche der beiden Modificationen des Formaldehyds als Endproduct erhalten wird.

5. Da Formaldehyd bei der fractionirten Destillation in den letzten Producten sich anhäuft, so ist anzunehmen, daß er in der wässerigen Lösung als nicht flüchtige Verbindung enthalten ist. Weder der Gefrierpunkt dieser Lösungen noch irgend eine andere von mir beobachtete Thatsache zwingt dazu, die Existenz einer dritten Modification, eines Diformaldehyds, anzunehmen, vielmehr machen die Gefrierpunktserniedrigungen wahrscheinlich, daß in den concentrirten wässerigen Formaldehydlösungen Methylenglycol enthalten ist.

Die vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königlichen technischen Hochschule zu Hannover auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geh. Regierungsrath Prof. Dr. *K. Kraut* ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für die mir bei meinen Arbeiten in so reichlichem Maaße ertheilten Rathschläge und Unterstützungen meinen besten Dank aus.

Hannover, im Juli 1889.